Ueber die sogenannte

Phosphorvanadinsäure

und deren Verbindungen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

von der

philosophischen Facultät

der

Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin

genehmigt

und

zugleich mit den Thesen öffentlich zu verteidigen

am Sonnabend, den 12. Juli 1890

von

M. Szamatólski

aus Berlin.

Opponenten:

A. Rosenberg, Cand. chem.
Th. Fischer, Cand. chem.
E. Halberstadt, Cand. chem.

Berlin 1890.

Druck von Rosenthal & Co.

Seinen lieben Eltern

in Dankbarkeit

gewidmet

vom

Verfasser.

Die zur Klasse der sogenannten complexen Säuren gehörenden Verbindungen der Phosphorsäure mit der Vanadinsäure sind verhältnissmässig wenig untersucht. Der Entdecker derselben, Berzelius[1]), gibt nur kurze Angaben über diese Verbindungen, welche ihre quantitative Zusammensetzung nur streifen.

Beim Abdampfen der Auflösung von phosphorsaurem Vanadinoxyd in Salpetersäure entsteht nach ihm ein citronengelber, krystallinischer, ziemlich schwer in Wasser löslicher Körper, dem er die Formel:

$$\ddot{V}^2 \ddot{P}^3 = 2\,V_2O_5,\ 3P_2O_5$$

gibt. Er benennt ihn phosphorsaure Vanadinsäure und glaubt, dass eine Natriumverbindung, deren Zusammensetzung er nicht angibt, entstehe, wenn Natriumphosphat und — Vanadat zusammen in Wasser aufgelöst, und die durch Versetzen mit Salpetersäure erhaltene, farblose Lösung in mässiger Wärme verdampft wird, wobei citronengelbe, grosse, krystallinische Körper sich bilden sollen.

Bei Gelegenheit seiner Untersuchungen über die Verbindungen des Vanadins bemerkte dann Guyard[2]), dass Phosphorsäure und Vanadinsäure zu einem gelben Glase zusammenschmelzen, das er als Vanadinpyrophosphat bezeichnet.

Ausführlicher sind hierhergehörende Mitteilungen Dittes[3]), der die Einwirkung von Vanadinsäure auf andere Säuren und auf Ammonsalze untersuchte und durch Erhitzen von concen-

---

[1]) Berzelius' Lehrbuch: 1845. III. 1057.
[2]) Bull. soc. chim. [2] 25. 350.
[3]) Compt. rend. 102. 757. 1019. 1105.

trierter Phosphorsäure mit geschmolzener Vanadinsäure letztere in goldgelbe Flitterchen überführte, die nicht in concentrierter, wohl aber in stark verdünnter Phosphorsäure löslich waren und aus dieser Lösung unverändert krystallisierten. Ihre Zusammensetzung soll bei gewöhnlicher Temperatur der Formel:

$$P_2O_5,\ V_2O_5,\ 14H_2O$$

bei 100°:

$$P_2O_5,\ V_2O_5,\ 4H_2O$$

entsprechen.

Eine sehr ähnlich aussehende, nur etwas grünliche Verbindung entstand nach seinen Angaben in winzigen Plättchen, welche bei 100° getrocknet die Zusammensetzung:

$$2V_2O_5,\ 3P_2O_5,\ 9H_2O$$

haben sollen, wenn mässig concentrierte Phosphorsäure mit „löslicher roter" Vanadinsäure[1]) mehrere Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen bleibt oder kurze Zeit erhitzt wird.

Ammonverbindungen entstanden einen Teils bei der Auflösung von „roter löslicher" Vanadinsäure in phosphorsaurem Ammon oder andererseits beim Vermischen des letzteren mit einer Lösung von Ammontrivanadat.

Im ersteren Falle entstand eine tiefrote Lösung, welche bald granatrote, octaedrische bis rhomboedrische Krystalle von der Zusammensetzung:

$$4V_2O_5,\ 3(NH_4)_2O,\ 16H_2O$$

absetzte, die sich in Wasser leicht mit gleicher Farbe auflösen, durch Alkalien aber und Erhitzen zersetzt werden.

In der Mutterlauge dieser Krystalle erscheinen bei einigem, weiteren Abdampfen kleine, gelbgrüne Prismen von der Formel:

$$2V_2O_5,\ 4P_2O_5,\ 5(NH_4)_2O,\ 24H_2O,$$

die sich in kaltem Wasser schwer mit orangeroter Farbe lösen. Beim Erhitzen zersetzen sie sich und hinterlassen einen schwarzen Rückstand.

Löst man andererseits gelbes Ammontrivanadat in einem geringen Ueberschuss von phosphorsaurem Ammon, so resultiert beim Abdampfen eine übersättigte, hellgelbgrüne Lösung, die sich aber beim Einwerfen eines Stückchens der am Rande sich

[1]) Compt. rend. 101. 698.

abscheidenden Kruste mit einer grossen Menge gelber, in Wasser mit gleicher Farbe leicht löslicher Flitterchen von der Zusammensetzung:

$$3\,V_2O_5,\ 2\,P_2O_5,\ 5\,(NH_4)_2O,\ 24\,H_2O$$

erfüllt.

Ziemlich gleichzeitig mit Ditte beschäftigte sich auch Gibbs[1]) gelegentlich seiner vielseitigen Untersuchungen über complexe Säuren mit der Phosphorvanadinsäure und deren Verbindungen.

Er fand zwei Säuren, zwei Ammon-, eine Kalium- und eine Silberverbindung, die in der Zusammensetzung sich aber sämmtlich von den von Ditte erhaltenen entsprechenden Verbindungen wesentlich unterscheiden.

Vermischt man Natriumdivanadat mit Phosphorsäure, so entsteht, wie er angibt, eine gelbe, natriumfreie, nach mehreren Tagen krystallinisch werdende Masse von der Zusammensetzung:

$$7\,P_2O_5,\ 6\,V_2O_5,\ 3\,aq. + 34\,H_2O,$$

die sich in Wasser mit orangeroter Farbe löst, bei starkem Verdünnen wird diese Lösung tiefrot.

Eine zweite Säure, rubinrote Krystalle von der Zusammensetzung:

$$20\,V_2O_5,\ P_2O_5,\ 6\,aq. + 53\,H_2O,$$

entsteht, wenn die durch Zersetzen der später zu beschreibenden Ammonverbindung:

$$P_2O_5,\ 2\,V_2O_5,\ (NH_4)_2O,\ 2\,aq. + 5\,H_2O$$

erhaltene, tief rote Lösung verdunstet wird. Ihre Lösung in Wasser gibt mit Silber- und Thalliumsalzen flockige Niederschläge. Das Silbersalz wird durch Kaliumchlorid in Gegenwart einer Spur Salzsäure leicht zersetzt und gibt dann eine Lösung, welche viereckige, tafelförmige, tiefdunkelrothe Krystalle, wahrscheinlich einer Kaliumverbindung absetzt.

Die von Gibbs beschriebenen Ammonverbindungen entstehen, wenn die durch Versetzen von vanadinsaurem Ammon

[1]) Amerik. Chem. Journ. III. 209 ff.

mit einem grossen Ueberschuss von phosphorsaurem Ammon und etwas Salpetersäure, oder nur mit Phosphorsäure erhaltenen Lösungen verdampft werden, als gelbe, durch Wasser zersetzliche Körper, die trotz ähnlicher Reactionen ganz verschiedene Zusammensetzung:

$$P_2O_5,\ V_2O_5,\ (NH_4)_2O + aq.$$

bez: $P_2O_5,\ 2\,V_2O_5,\ (NH_4)_2O,\ 2\,aq. + 5\,H_2O$

zeigen.

Wird die Lösung des ersteren mit phosphorsaurem Ammon und salpetersaurem Silber versetzt, so entsteht, wie Gibbs angibt, ein gelber Niederschlag, der nach dem Herauslösen des phosphorsaurem Silbers durch sehr verdünnte Salpetersäure gelbe, in Wasser wenig lösliche Massen der Verbindung:

$$P_2O_5,\ V_2O_5,\ 2\,Ag_2O + 5\,H_2O$$

zurücklässt.

Eine körnige, gelbe, in Wasser wenig und nur unter Zersetzung lösliche Kaliumverbindung von der Formel:

$$4\,P_2O_5,\ 6\,V_2O_5,\ 3\,K_2O + 21\,aq.$$

soll durch Kochen von phosphorsaurer Ammoniakmagnesia mit einer concentrierten Lösung von Kaliumdivanadat entstehen.

Diese sich zum Teil widersprechenden Angaben von Ditte und Gibbs gewähren keinen vollständigen Ueberblick über das Gebiet und lassen viele Fragen offen.

Es schien daher nicht ohne Interesse, dieselben einer vergleichenden Prüfung zu unterwerfen und durch eine methodische Durchforschung des Gebietes die Lösung von Widersprüchen und Ergänzung der Angaben herbeizuführen.

Bevor aber das eigentliche Arbeitsgebiet beschritten werden konnte, schien zunächst eine Prüfung der zur Trennung bez. Bestimmung der Vanadinsäure und Phosphorsäure vorgeschlagenen, vielfach mangelhaften Methoden geboten.

Ueber die Trennung der Phosphorsäure und der Vanadinsäure.

Die quantitative Bestimmung der Phosphor- neben derjenigen der Vanadinsäure ist erst in allerneuester Zeit Gegenstand von eingehenderen Untersuchungen geworden. Frühere Forscher begnügten sich im Allgemeinen damit, die Vanadinsäure aus concentrierter Lösung nach der zuerst von Berzelius[1]) angegebenen, später von Hauer[2]) verbesserten Methode durch einen Ueberschuss von Chlorammon als vanadinsaures Ammon abzuscheiden und als Vanadinsäure zu wägen, um im Filtrate die Phosphorsäure als phosphorsaure Ammoniakmagnesia zu fällen und als pyrophosphorsaure Magnesia zu bestimmen.

Solange es sich nur um die Analyse von Mineralien handelte, die einige wenige Procent Vanadin enthielten, konnten diese Methoden wohl genügen, bei Verbindungen beider Säuren jedoch, wie es die durch die oben erwähnten Untersuchungen bekannt gewordenen sind, bei denen es sich um die Trennung weit grösserer Mengen Vanadinsäure von Phosphorsäure handelt, gewinnt die Genauigkeit der angewandten Methode eine viel höhere Bedeutung, und so wurde in der That schon von Roscoe[3]) gelegentlich seiner berühmten Untersuchung über das Vanadin die Ungenauigkeit der Berzelius-Hauer'schen Methode nachgewiesen und somit schon a priori für die Untersuchung der Phosphorvanadinsäure die Notwendigkeit gegeben, eine neue analytische Methode zur Trennung beider Säuren aufzufinden.

---

[1]) Pogg. Ann. 22. 54.
[2]) Journ. f. pract. Chem. 69. 388.
[3]) Ann. Chem. Ph. Suppl. 8. 95.

Ditte[1]) glaubte die Berzelius-Hauer'sche Methode dadurch verbessern zu können, dass er das Ammonvanadat frei von Chlorammon zu erhalten suchte, um so bei der durch Glühen bewirkten Ueberführung des ersteren in Vanadinsäure einen Verlust in Folge von Verflüchtigung des durch Wechselzersetzung entstandenen Vanadinchlorids zu vermeiden, Versuche, die jedoch, wie weiter unten nachgewiesen werden soll, nicht zum Ziele führen können.

Gibbs[2]) benutzte z. T. ebenfalls die Hauer'sche Methode oder umging die Schwierigkeit der Trennung, indem er die Summe der Vanadin- und Phosphorsäure durch Fällen mit salpetersaurem Quecksilberoxydul bestimmte, den Vanadinsäuregehalt in der durch Kochen mit schwefliger Säure reducierten Lösung durch Titration mit Kaliumpermanganat ermittelte und aus der Differenz die Phosphorsäure berechnete. Diese Bestimmungsart hat neben den Fehlern aller indirecten Methoden noch den schwerwiegenden Nachteil, dass nicht einmal eine der beiden Verbindungen in irgend einer Form abgeschieden und auf Reinheit etc. untersucht werden kann.

Es ist nun ersichtlich, dass bei dem hohen Molekulargewicht der hierher gehörenden Verbindungen vielfach ein geringes Plus oder Minus einen wesentlichen Einfluss auf die Berechnung der Formel ausüben wird, und dass in Folge dessen, falls es nicht möglich ist, beide Säuren mit genügender Genauigkeit zu trennen und darauf zu bestimmen, die Notwendigkeit gegeben ist, die Summe beider mit Hülfe einer einwurfsfreien Methode und ebenso die eine genau zu bestimmen, die andere aber aus der Differenz zu berechnen.

Zu den folgenden Versuchen wurden stets titrierte Lösungen von vanadin- bez. phosphorsaurem Ammon verwendet. Das käufliche Ammoniummetavanadat purissimum wurde aus heissem Wasser unter Zusatz von etwas Ammoniak dreimal umkrystallisiert und über Kalk getrocknet. In dem so erhaltenen schneeweissen Producte wurde die Vanadinsäure durch vorsichtiges Glühen, das Ammoniak nach Destillation der Substanz mit Natronlauge und Fällung mit Platinchlorid als Platin bestimmt. Es wurde erhalten:

---

[1]) Compt. rend. 104. 982.
[2]) Amer. Chem. Journ. III. 211.

berechnet:		gefunden:	
V_2O_5	77.81 %	78.04	78.08
$(NH_4)_2O$	22.19 %	21.83	21.80
	100.00 %	99.87	99.88

Bei Zimmertemperatur wurde nun eine Lösung dieses Salzes in Wasser bereitet und der Gehalt derselben durch Eindampfen von je 30 ccm in einem geräumigen Porzellantigel, Trocknen des Rückstandes im Luftbade und Glühen desselben in oxydierender Flamme bestimmt:

$$\left.\begin{array}{l} 50\text{ ccm} = 0.1157\text{ g. } V_2O_5 \\ 50\text{ ccm} = 0.1155\text{ g. } V_2O_5 \end{array}\right\} = 0.1156\text{ g. } V_2O_5$$

Das phosphorsaure Ammon wurde aus dem käuflichen Salze, nachdem durch Schwefelwasserstoff die Abwesenheit von Arsen dargethan worden war, durch dreimalige Umkrystallisation aus heissem Wasser gewonnen, das Ammon, wie oben angegeben, die Phosphorsäure nach Fällung mit Magnesiamischung als pyrophosphorsaure Magnesia bestimmt.

berechnet:		gefunden:	
P_2O_5	53.79 %	53.89	53.80
$(NH_4)_2O$	39.39 %	39.21	39.17
H_2O	6.82 %	6.86	6.93
	100.00 %	99.96	99.90

Von diesem Salz wurde eine Lösung verwendet, welche in 50 ccm 0.3026 g. P_2O_5 enthielt, was ebenfalls durch Fällen mit Magnesiamischung festgestellt wurde.

A. Versuche, die Vanadinsäure gewichtsanalytisch neben Phosphorsäure abzuscheiden.

I. Bestimmung des Vanadins als Sulfid.

Schwefelwasserstoff fällt aus neutralen Lösungen der Vanadate, und zwar nur äussert unvollständig, ein Gemisch von Oxyd und Schwefel, schwach sauere Lösungen verhalten sich ebenso, während stark sauere überhaupt nicht gefällt werden, sondern in Folge von Reduction grüne bez. blaue Farbe annehmen.

Versetzt man dagegen Vanadatlösungen mit überschüssigem Ammonsulfhydrat und fällt mit einer Säure, so entsteht ein bräunlicher Niederschlag, dem Berzelius[1]) die Formel V_2S_5 gab, von dem aber Kay[2]) nachwies, dass er sauerstoffhaltig ist und wechselnde Zusammensetzung besitzt. Da jedoch in Folge von Reduction die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit stets durch Vanadylsalz mehr oder minder blau gefärbt wird, ist die Fällung nur unvollständig und kann nicht zur quantitativen Bestimmung des Vanadins benutzt werden.

Die Ähnlichkeit im Verhalten des Vanadins und Molybdäns gegen Schwefelammon legte jedoch nahe, den von Finkener[3]) für die quantitative Abscheidung des Molybdäntrisulfids angegebenen Weg auch für das Vanadin zu benutzen. Die Molybdatlösung wird mit Ammoniak übersättigt und mit Schwefelwasserstoff bis zum vollständigen Verschwinden des Ammoniakgeruches, d. h. also bis nicht nur sämtlicher Sauerstoff der Molybdänsäure, sondern auch der des Ammoniaks durch Schwefel ersetzt ist, behandelt, darauf eine Lösung von Schwefelblumen in gelbem Schwefelammon zugefügt, auf dem Wasserbade erwärmt und durch Ansäuern das Molybdäntrisulfid ausgefällt. In ganz gleicher Weise wurde zur Abscheidung des Vanadins verfahren, da jedoch das Sulfovanadat ziemlich schwer löslich ist und sich selbst auf dem siedenden Wasserbade häufig in prächtig glänzenden, dunkelen Nädelchen ausschied und dann nur mit Mühe wieder in Lösung zu bringen war, so wurde die Lösung nach dem Zusatz von Schwefelblumen stets zum Kochen erhitzt. Das Ansäuern dieser erwärmten Sulfovanadatlösung liess sich in Folge der auftretenden, starken Schwefelwasserstoffentwicklung nicht im bedeckten Becherglase durchführen und wurde in einem, mit doppeltdurchbohrten Stopfen verschlossenen, ein Gasableitungs- und ein mit Hahn versehenes Trichterrohr tragenden Stehkolben vorgenommen. Entweder wurde die Lösung in den Kolben gebracht und die Säure in kleinen Anteilen durch das Trichterrohr zugefügt, oder umgekehrt das Sulfovanadat in die Säure eingetragen, und der Trichter mit Schwefelammon nachgespült. Dann wurde stets wieder auf

[1]) Lehrbuch II. 343.

[2]) Chem. Soc. 37. 728.

[3]) Unveröffentlichte Beobachtung, siehe: C. Baerwald: Inaugural-Dissertation: Beiträge zur Kenntniss des Molybdäns. Berlin 1885. S. 23.

dem Wasserbade erwärmt, bis der Niederschlag sich vollständig abgesetzt hatte und die stets blau gefärbte Lösung filtrirt. Die folgende Tabelle zeigt die erhaltenen Resultate:

	Angew. V_2O_5	Gefunden V_2O_5	Differenz in g.	Differenz in %
1.	0.2312	0.1965	0.0347	15.01
2.	0.2312	0.2033	0.0279	12.07
3.	0.2312	0.1987	0.0325	14.06
4.	0.2312	0.1902	0.0410	17.73
5.	0.2312	0.1971	0.0341	14.75
6.	0.2312	0.2001	0.0311	13.45
7.	0.2312	0.1895	0.0417	18.04
8.	0.2312	0.1898	0.0414	17.79

Bei 1. 2. 3. 4 wurde Salzsäure, bei 5. 6 Essigsäure, bei 7 Schwefel- bei 8 Salpetersäure angewandt. Bei 3 und 5 wurde die Säure in die Lösung eingetragen, in allen anderen Fällen wurde das umgekehrte Verfahren beobachtet. 1 und 3 sowie 7 sind in der Kälte, alle übrigen in der Wärme gefällt.

Das Ergebnis der Versuche ist demnach, dass die Finkenersche Methode der Molybdänbestimmung als Sulfid, sich nicht auf das Vanadin übertragen lässt, dass die Resultate vollkommen unbrauchbar und stark schwankend sind, ein Einfluss der Temperatur, der Art oder Menge der angewandten Säure aber nicht erkennbar ist.

II. Bestimmung des Vanadins als Ammoniumvanadat.

Dass die Berzelius-Hauer'sche Methode, dass Vanadin als Ammoniumvanadat durch überschüssigen Salmiak zu fällen auch bei Zusatz von Alkohol keine hinreichend genauen Resultate gäbe, hat zwar, wie erwähnt[1]), bereits Roscoe gefunden, und Rosenheim[2]) vor Beginn dieser Arbeit bestätigt, doch erschienen einige Controllversuche gleichwohl als angezeigt.

[1]) Siehe Seite 9.
[2]) Inaug.-Diss. Berlin 1888. S. 9.

Die concentrierte Lösung des Vanadats wurde mit soviel Salmiak versetzt, dass ein beträchtlicher Teil ungelöst blieb, Alkohol zugefügt, nach 24 Stunden abfiltriert, und der Niederschlag getrennt vom Filter im Platintiegel vorsichtig geglüht:

	Angew. V_2O_5	Gefunden V_2O_5	Differenz in g.	Differenz in %
1.	0.1156	0.1134	0.0022	1.90
2.	0.1156	0.1139	0.0017	1.47
3.	0.1156	0.1108	0.0026	2.25

Ergebnis: Die für die in Frage kommenden Analysen unerlässliche Genauigkeit der Vanadinbestimmung ist durch die Berzelius-Hauer'sche Methode nicht erreichbar. Auch Holverscheit[1]) hat inzwischen Resultate erhalten, die dies Ergebnis vollständig bestätigen. Die Fehler der Methode beruhen auf der nicht vollständigen Unlöslichkeit des Ammonvanadats in alkoholischer Salmiaklösung und sind nicht, wie Ditte[2]) meint, durch eine teilweise Verflüchtigung des Vanadins als Chlorid beim Glühen des chlorammonhaltigen vanadinsauren Ammons bedingt: das lehrt schon hinreichend eine qualitative Prüfung des Filtrats. Hieraus ergibt sich aber auch ohne weiteres, dass die Ditte'sche Art der Analyse, nach welcher so viel Alkohol zuzufügen ist, dass keine Salmiakausscheidung erfolgt, noch beträchtlich schlechtere Resultate ergeben muss als die Hauer'sche Methode, besonders wenn, wie er verlangt, der Niederschlag mit Alkohol bis zum Verschwinden der Chlorammonreaction ausgewaschen wird.

Thatsächlich gelangt auch Holverscheit[3]) bei der genauen quantitativen Prüfung der Ditte'schen „Verbesserung" zu entsprechenden Besultaten und verwirft dieselbe mit Recht als vollkommen unverwendbar.

[1]) Inaug.-Diss. Berlin 1890. S. 13.
[2]) Compt. rend. 104. 982.
[3]) Inaug.-Diss. S. 17.

III. Versuche die Vanadinsäure nach Reduction durch schweflige Säure und Kochen mit ammoniakalischer Silberlösung aus der ausgeschiedenen Silbermenge zu berechnen.

Philipp[1]) hat in seinen Arbeiten über Wolframverbindungen den Sauerstoffgehalt der niederen Oxyde durch Kochen derselben mit ammonakalischer Silberlösung festgestellt, wobei eine äquivalente Menge metallischen Silbers, aus welcher sich der Sauerstoffgehalt berechnen lässt, und Wolframsäure entsteht. Diese auch für die Bestimmung des Kupferoxyduls brauchbare Methode lässt sich vielleicht auf eine reducierte Vanadatlösung übertragen, denn da man hier die Zusammensetzung des vorliegenden Oxyds kennt, so wird sich aus dem ausgeschiedenen Silber die Menge des ursprünglich vorhandenen, niederen Oxyds berechnen lassen. Es musste also die Richtigkeit der Gleichung:

$$V_2O_4 + 2\,AgNO_3 + H_2O = V_2O_5 + Ag_2 + 2HNO_3$$

vorausgesetzt, ein Molekül Vanadinsäure zwei Atomen Silber oder ein Teil Silber 0.8444 Teilen Vanadinsäure entsprechen.

Zur Prüfung der Richtigkeit der Gleichung und des normalen Verlaufs der Reaction wurde eine titrierte Vanadatlösung mit schwefliger Säure und Schwefelsäure versetzt, durch Kochen die Hauptmenge, durch Einleiten von Kohlensäure[2]) die letzten Spuren derselben vertrieben, ein Überberschuss einer ammoniakalischen Lösung von Silbernitrat hinzugefügt, der Niederschlag, nachdem er sich durch längeres Erwärmen auf dem Wasserbade gut abgesetzt hatte, filtriert, mit reinem Wasser ausgewaschen und die Menge des ausgeschiedenen Silbers entweder durch Glühen, oder durch Lösen in Salpetersäure, Fällen mit Chlorwasserstoffsäure und Reduction des Chlorsilbers im Wasserstoffstrome bestimmt:

---

[1]) Berichte der Deutsch. Chem. Ges. 12. 2234.

[2]) Manasse: Inaug.-Diss. Berlin 1886, — und Ann. Chem. Ph. 240. 58.

	Ang. V_2O_5	Gefunden Ag.	Gefunden V_2O_5	Differenz in g.	Differenz in %
1.	0.1156	0.1230	0.1040	0.0116	10.04
2.	0.1156	0.1283	0.1083	0.0070	6.06
3.	0.1156	0.1276	0.1077	0.0079	6.83
4.	0.1J56	0.1241	0.1048	0.0108	9.34
5.	0.1156	0.1278	0.1079	0.0077	6.67
6.	0.1156	0.1251	0.1056	0 0100	8.65

Versuch 1 - 3 sind durch Eingiessen von Silber- in Vanadatlösung angestellt, bei 4—6 ist das umgekehrte Verfahren beobachtet worden.

Ob die auftretenden Fehler ihren Grund in der nicht vollständigen Reduction des Silbers oder aber in dem Entstehen von etwas wasserlöslichen Verbindungen des Vanadyls mit Silber haben, bleibe dahingestellt.

Ergebnis: Die von Philipp für die Bestimmung der niederen Oxyde des Wolframs angegebene Methode ist nicht auf das Vanadindioxyd anwendbar.

Da es somit nicht gelungen war, aus einem Gemenge von Phosphor- und Vanadinsäure die letztere abzuscheiden und im Filtrate erstere zu bestimmen, so wurden nunmehr

B. Versuche, die Phosphorsäure gewichtsanalytisch neben Vanadinsäure zu bestimmen, unternommen.

I. Abscheidung der Phosphorsäure durch Magnesiamischung.

Versucht man bei Gegenwart von Vanadaten Phosphorsäure durch Magnesiamischung zu fällen, so erhält man stets einen mehr oder minder gelb gefärbten Niederschlag, der beträchtliche Mengen von Vanadin enthält. Demgemäss fallen die Werte für die Phosphorsäure zu hoch aus, wie aus folgender Tabelle ersichtlich ist:

	a) Ang. P_2O_5 b) Ang. V_2O_5	Gefunden P_2O_5	Differenz	
			in g.	in %
1.	{ 0.1513 { 0.1156	0.1567	0.0054	3.57
2.	{ 0.3026 { 0.1156	0.3068	0.0042	1.39
3.	{ 0.3026 { 0.0578	0.3045	0.0010	0.63

Der von Rose[1]) vorgeschlagene Zusatz von Weinsäure verhindert allerdings ebenso wie andere organische Substanzen, die Mitfällung des Vanadins, doch vollständig nur dann, wenn von letzterem nur ganz geringe Spuren vorhanden sind. Ausserdem compliciert der beträchtliche Weinsäurezusatz die Analysen ausserordentlich, da vor der Bestimmung der Vanadinsäure die Weinsäure durch Glühen zerstört werden muss. Zur Analyse von Verbindungen, die neben 60% Vanadin- nur 4 – 6% Posphorsäure enthalten, ist diese Methode durchaus unbrauchbar.

II. Scheidung der Phosphorsäure mittelst Molybdänlösung.

Lösungen von Alkalivanadaten werden durch Molybdänlösung[2]) nach Zusatz von Salpetersäure und salpetersaurem Ammon weder beim Erwärmen, noch nach 24stündigem Stehen gefällt.

Versucht man in einem Gemisch von Phosphat und Vanadat die Phosphorsäure auf diesem Wege zu bestimmen, so erhält man eine mehr oder minder rotgelbe Fällung, die selbst in heissem Ammoniak schwer löslich ist und sich dadurch wesent-

[1]) Rose, Finkener II. 368.

[2]) 80 g $(NH_4)_6 Mo_7 O_{24}$ in 640 ccm. Wasser und 160 ccm. Ammoniak vom specifischen Gewicht 0,92 gelöst und unter Abkühlung in ein Gemisch von 960 ccm. Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1.2 mit 240 ccm. Wasser eingetragen. Rammelsberg, Analyt. Chemie S. 192.

lich von dem phosphormolybdänsauren Ammon unterscheidet. Diese Fällungen enthalten Vanadin, und damit finden auch die zu hohen Resultate, welche man nach vorsichtigem Erhitzen des Niederschlages und Trocknen über Schwefelsäure erhält, ihre Erklärung.

	a) Ang. P_2O_5 b) Ang. V_2O_5	Gefunden Phosphormolybdänsäure	Gefunden P_2O_5	Differenz in g.	Differenz in %
1.	0.0908 0.2312	2.5267	0.0998	0.0090	9.91
2.	0.0908 0.1156	2.5508	0.1007	0.0099	10.90
3.	0.0908 01156	2.4729	0.0976	0.0068	7.48
4.	0.0908 0.0578	2.4833	0.0981	0.0073	8.04

Versucht man, die erhaltenen, unreinen Niederschläge in Ammoniak zu lösen und unter Zusatz von etwas Molybdänlösung und salpetersaurem Ammon durch Salpersäure wieder auszufällen, so fallen selbst bei dreimaliger Wiederholung die Resultate nicht wesentlich besser aus:

	Ang. P_2O_5	Gefunden Phosphormolybdänsäure	Gefunden P_2O_5	Differenz in g	Differenz in %
1.	0.0908	2.4704	0.0976	0.0068	7.49
2.	0.0908	2.4982	0.0987	0.0079	8.70

Analoge Resultate erhält man, wenn man vor dem Zusatz des molybdänsauren Ammons die Vanadinsäure mittelst schwefliger Säure reduciert.

Werden die so erhaltenen Niederschläge in Ammoniak ge-

löst, was, wie erwähnt, nur schwierig gelingt, und die Lösung durch Magnesiamischung gefällt, so erschien der Niederschlag nach dem Glühen stets gelb und enthielt neben dem Vanadin auch Molybdän. Augenscheinlich war die schwerlösliche Molybdän-Phosphorvanadinverbindung durch die phosphorsaure Ammoniakmagnesia mit niedergerissen worden.

Die Resultate waren dementsprechend viel zu hoch:

	Ang. $P_0 O_5$	Gefunden $Mg_2 P_2 O_7$	Gefunden $P_2 O_5$	Differenz in g.	Differenz in %
1.	0.0908	0.1563	0.1000	0.0092	10.13
2.	0.0908	0.1555	0.0995	0.0087	9.58
3.	0.0908	0.1525	0.0976	0.0068	7.49

Weinsäurezusatz ändert wie 3. zeigt hieran nichts Wesentliches.

Neuerdings hat Holverscheit[1]) gefunden, dass sich diese Uebelstände einfach dadurch heben lassen, dass man die reducierte Lösung mit wenig Salpetersäure, salpetersaurem Ammon und Molybdänlösung versetzt und einige Zeit auf 55—60° erwärmt. Der nach dem Erkalten abzufiltrierende Niederschlag ist dann völlig rein. Die Methode führt zu guten Resultaten, wie einige im zweiten Teile dieser Arbeit aufgeführte Bestimmungen zeigen, wenn man die von Holverscheit angegebenen Vorsichtsmassregeln genau befolgt: nur einige Tropfen Salpetersäure zufügt, aus concentrierter Lösung mit einem grossen Ueberschuss von Molybdänlösung fällt und nicht zu stark erhitzt.

C. Scheidung der Bleiverbindungen der Phosphor- und Vanadinsäure durch kohlensaures Natron nach Berzelius.

Berzelius[2]) hat bei Gelegenheit der Analyse von Mineralien, die etwas phosphorsaures neben viel vanadinsaurem Blei ent-

[1]) Inaug.-Diss. S. 57.
[2]) Rose-Finkener II. S. 367.

halten, bemerkt, dass das erstere durch Kochen mit kohlensaurem Natron vollständig aufgeschlossen, letzteres dagegen gar nicht angegriffen wird.

Die durch Fällen mit essigsaurem Blei erhaltenen Bleiverbindungen beider Säuren, die sich übrigens nur schwierig filtrieren lassen, wurden in einer Schale mit kohlensaurem Natron wiederholt abgedampft, dann der recht schlecht filtrierbare Niederschlag abfiltriert, und in dem Filtrat die Phosphorsäure durch Magnesiamischung abgeschieden, wobei der grosse Ueberschuss an kohlensaurem Natron sehr lästig ist, und sich Werte ergeben, die wenig einladen, diese Methode weiter zu verfolgen, besonders da die Analyse des Bleivanadats nicht ganz einfach ist[1]):

	a) Ang. P_2O_5 b) Ang. V_2O_5	Gefunden P_2O_5	Differenz in g.	Differenz in %
1.	a) 0.1513 b) 0.1156	0.1416	0.0097	6.41
2	a) 0.3026 b) 0.1156	0.2811	0.0215	7.10

Die Methode mag bei Anwesenheit ganz geringer Mengen Phosphorsäure (etwa 1—2 %) recht befriedigende Resultate geben. Ist der Gehalt aber bedeutend grösser, wie dies ja bei den vorliegenden Verbindungen meist der Fall, so ist der Aufschluss kein vollständiger, sondern grössere Mengen von Phosphorsäure bleiben bei der Vanadinsäure.

D. Versuche, die Vanadinsäure massanalytisch neben Phosphorsäure zu bestimmen.

Die Anwendbarkeit des Kaliumpermanganats zur Titration von Vanadinlösungen, die durch Schwefelwasserstoff oder schweflige

[1]) Letztere Schwierigkeit ist allerdings in neuester Zeit durch die von Holverscheit gefundene, jodometrische Bestimmung des Vanadins gehoben worden. Siehe dessen Inaug.-Diss. S. 44ff.

Säure zu Vanadyl reduciert sind, wurde zuerst von Roscoe[1]) erkannt, von Czudnowicz[2]), Rammelsberg[3]) bestätigt und, nachdem sie neuerdings von Manasse[4]), Gibbs[5]) und Rosenheim[6]) einer genauen Untersuchung unterzogen war, von Holverscheit[7]) nochmals geprüft. Auch die Anwendbarkeit dieses Verfahrens bei Gegenwart von Phosphorsäure ist schon von Gibbs[8]) dargethan worden. Die folgenden Controllversuche bestätigen die hinreichende Genauigkeit der massanalytischen Bestimmung des Vanadins auch neben Phosphorsäure:

	a) Ang. V_2O_5 b) Ang. P_2O_5	ccm. $KMnO_4$	Gefunden V_2O_5	Differenz in g.	Differenz in %
1.	0.1156 0.1513	24.70	0.1153	0.0003	0.26
2.	0.1156 0.3026	24.80	0.1158	+ 0.0002	+ 0.17
3.	0.1156 0.3026	24.75	0.1155	0.0001	0.09
4.	0.2312 0.6052	49.55	0.2313	+ 0.0001	+ 0.05
5.	0.2312 0.0756	49.40	0.2306	0.0006	0.26
6.	0.0578 0.0756	12.35	0.05765	0.00015	0.26

Die verwandte Kaliumpermanganatlösung muss stark verdünnt sein:

1 ccm. entsprach 0.004668 g. V_2O_5

[1]) Ann. Pharm. Chem. Suppl. 6. 96.
[2]) Pogg. Ann. 120. 17.
[3]) Abhandl. 225.
[4]) Inaug.-Diss. Berlin 1888. Ann. Chem 240. 57.
[5]) Amer. Chem. Journ. VII. 211.
[6]) Inaug.-Diss. S. 19.
[7]) Inaug.-Diss. S. 40f.
[8]) Amer. Chem. Journ. VII. 211.

Der Titer derselben wurde mit Hülfe einer Ammoniumvanadatlösung, deren Gehalt gewichtsanalytisch bestimmt worden war, gestellt, indem 50 ccm. in einen geräumigen Stehkolben mit der Bürette abgemessen, mit Schwefelsäure und schwefliger Säure versetzt und in schräger Stellung heftig gekocht wurden, bis die Hauptmenge der schwefligen Säure verschwunden war. Die letzten Spuren derselben wurden durch Einleiten von Kohlensäure beseitigt. Seitdem Manasse[1]) dieses Verhalten entdeckt hat, bietet die Benutzung des Schwefelwasserstoffs zur Reduction keinen Vorteil mehr, der den Übelstand der Trübung der Flüssigkeit durch ausgeschiedenen Schwefel aufwiegen könnte. Die eigentliche Titration wurde in der noch 60—80° warmen Flüssigkeit vorgenommen: das hat den Vorteil, dass die durch jeden einfallenden Tropfen hervorgerufene Rötung sofort verschwindet, und das Ende der Reaction somit genauer erkannt werden kann ohne, wie schon Gibbs[2]) bemerkte, von Einfluss auf das Resultat zu sein:

	Temperatur	Ang. V_2O_5	ccm. $KMnO_4$	Gefunden V_2O_5	Differenz in g.	Differenz in %
1.	50°	0.1156	24.7	0.1153	0.0003	0.26
2.	60°	0.1156	24.75	0.1155	0.0001	0.09
3.	70°	0.1156	24.75	0.1155	0.0001	0.09
4.	80°	0.1156	24.6	0.1148	0.0008	0.69
5.	85°	0.1156	24.65	0.1151	0.0005	0.43

Der Endpunkt der Reaction kann nur bei einiger Uebung genau erkannt werden, da die Farbe der Flüssigkeit nicht von blau durch farblos in rot, sondern von blau durch grün, gelb, gelbbraun in rotbraun übergeht. Das Kaliumpermanganat soll unter Umschwenken des Kolbeninhaltes schnell zugesetzt werden, bis die gelbbraune Färbung auftritt, 3—5 weitere Tropfen führen dann gewöhnlich die Endreaction herbei.

v. Knorre[3]) hat versucht bei Titration mit Kalium-

[1]) Ann. Chem. Ph. 240. 57.
[2]) Amer. Chem. Journ. VII. 210.
[3]) Inaug.-Diss. 1882 und J. pract. Chem. [2] 27. 49ff.

permanganat die Endreaction mit Hülfe des Absorptionsspectrums zu erkennen. Aber einerseits macht die dann nötige Ausführung der Titration im Becherglase bei der voraufgehenden Reduction Schwierigkeiten, und andererseits sind — wenigstens bei der hier in Betracht kommenden Vanadinbestimmung — die Absorptionsstreifen immer erst dann erkennbar, wenn ein geübtes Auge auch ohne dies den Überschuss an Permanganat bemerkt.

Bei der Verwendung einer so stark verdünnten Permanganatlösung, wie im vorliegenden Falle, ist es unumgänglich nötig, von dem verbrauchten Permanganat das Volumen abzuziehen, welches erforderlich ist, um eine dem angewandten Flüssigkeitsvolum gleiche Wasser- bez. Säuremenge rot zu färben.

Analyse der Phosphovanadate.

Eine einfache Trennung- und Bestimmungsmethode beider Säuren wurde also nicht gefunden und daher vorgezogen, in einer Probe der Substanz die Summe der Säuren, in einer anderen die Vanadinsäure durch Titration zu bestimmen.

Zur Bestimmung der Gesammtmenge beider Säuren eignet sich, wie Gibbs[1]) erkannt hat, der durch Quecksilberoxydulnitrat in durch Quecksilberoxyd neutralisierten Lösungen hervorgerufene Niederschlag.

Reines Quecksilberoxydulnitrat wurde dargestellt, indem das käufliche Salz aus 60° warmen, stark mit Salpersäure versetztem Wasser 2—3 Mal gestört umkrystallisiert wurde. 2—3 g. des so erhaltenen Productes gaben geglüht keinen wägbaren Rückstand. Aus dem reinen Salz wurde auch das zur Analyse benötigte Quecksilberoxyd bereitet. Eine Quantität des Oxydulnitrates wurde in einer Platinschale mit concentrierter Salpetersäure oxydiert, die Hauptmenge der Säure weggedampft, und mit einer frisch bereiteten Lösung von reinem, aus metallischem Natrium hergestellten Natronhydrat gefällt. Durch wiederholtes Dekantieren mit heissem Wasser erhielt man ein beim Glühen keinen Rückstand hinterlassenden Oxyd, welches in feuchtem Zustande aufbewahrt wurde.

---

[1]) Amer. Chem. Journ. III. 211.

Bei der Fällung der beiden Säuren selbst verfährt man genau so, wie es Friedheim[1]) für die Analyse des Vanadinwolframiate vorgeschlagen hat:

„Die Lösung des Salzes wird in einer geräumigen Porzellanschale auf dem siedenden Wasserbade mit einer concentrierten, möglichst neutralen Lösung von Quecksilberoxydulnitrat bis zum guten Absetzen des entstehenden Niederschlages versetzt und sodann mit überschüssigem, frischgefällten Quecksilberoxyd[2]) zur Neutralisation der freien Säure ungefähr 20 Minuten digeriert."

Nach dem Erkalten wird der Niederschlag filtriert, möglichst noch in der Schale ausgewaschen und dann aufs Filtrum gebracht. Sollte im Anfang, was aber selten vorkommt, etwas durchs Filter gehen, so filtriert man kurze Zeit weiter, bringt dann die trübe Flüssigkeit in die Schale zurück und filtriert nochmals. Man erhält dan stets ein vollkommen klares Filtrat.

Zum Auswaschen wird kaltes Wasser benutzt, ein Durchlaufen des Niederschlages findet dabei nicht statt, wenn man sich hütet, denselben zu zerrühren, oder den Strahl der Spritzflasche direct auf ihn zu lenken. Die in der Schale zurückgebliebenen Reste des Niederschlages bringt man durch Auswischen mit kleinen Stückchen aschenlosen Filtrierpapiers auf das Filter. Die noch verbleibenden, festhaftenden Reste lassen sich leicht durch Behandeln mit Filtrierpapier, das mit verdünnter Salpetersäure befeuchtet ist, entfernen. Man trocknet nun entweder den Niederschlag und verbrennt ihn und das Filter getrennt, oder man bringt besser beide noch feucht in einen gewogenen Platintigel, trocknet im Luftbad, und verascht sehr vorrichtig, da der niedrig schmelzende Niederschlag sonst leicht unverbrannte Kohle einschliesst. In beiden Fällen aber hält die völlig geschmolzene Masse hartnäckig Quecksilberoxyd zurück und wird daher zweckmässig nach Gibbs'[3]) Vorschlag mit der 4—5fachen Menge vorher frisch geschmolzenen und vor Feuchtigkeit geschützten, normalen Natronwolframiats[4]) erneut geschmolzen, wobei das Quecksilber weggeht.

---

[1]) Deutsch. chem. Ges. Ber. 23. S. 353.

[2]) Das von Rose (Rose-Finkener II. 524) vorgeschlagene Verfahren, mit metallischem Quecksilber wiederholt einzudampfen, ist nicht so empfehlenswert, da der Niederschlag sich dann stets zu festen Klumpen zusammenballt, die leicht Alkali einschliessen können.

[3]) Amer. Chem. Journ. III. 211.

[4]) Reines Natronwolframiat wird durch wiederholtes Umkrystallisieren

Holverscheit[1]) empfiehlt, bei der Fällung nach Berzelius' Vorgang lieber Ammoniak statt Quecksilberoxyd zuzusetzen, doch wird durch die dann entstehende Fällung der Niederschlag sehr schlecht filtrierbar, wogegen doch die kleine Mühe, etwas mehr Quecksilber wegrauchen zu müssen, kaum in Betracht kommt.

Die erhaltenen Resultate waren stets sehr befriedigend:

	a) Ang. V_2O_5 b) Ang. P_2O_5	Gefunden $V_2O_5+P_2O_5$	Differenz in g.	Differenz in %
1.	0.1156 0.1513	0.2666	0.0003	0.11
2.	0.1156 0.3026	0.4175	0.0007	0.17
3.	0.2312 0.1513	0.3830	+ 0.0005	+ 0.13
4.	0.2312 0.1513	0.3824	0.0001	0.03

Im Filtrate von der Quecksilberfällung wird das Alkali bestimmt. Durch die angesäuerte und auf 50—60° erwärmte Flüssigkeit wird Schwefelwasserstoff geleitet und von Zeit zu Zeit umgerührt, bis sich der Niederschlag gut zusammensetzt, dann wird abfiltriert und mit heissem Wasser ausgewaschen. Das zur Trockne gebrachte Filtrat, welches die Alkalien enthält, wird mit einigen Tropfen Schwefelsäure befeuchtet in eine kleine Platinschale gespült, zur Schwefelsäureconsistenz abge-

---

des käuflichen Salzes gewonnen, doch muss man beachten, dass das im Handel vorkommende Product meist mit kohlensaurem Natron stark versetzt ist. (Ein Mal wurde auch ein hoher Arsengehalt gefunden.) Das reine Product wird geschmolzen, in einer Platinschale in dünner Schicht ausgegossen und zerkleinert in wohl verschlossenen Gefässen bis zum Gebrauch aufbewahrt.

[1]) Inaug.-Diss. S. 36.

dampft, im Luftbade bei 125° getrocknet, und die Schwefelsäure abgeraucht. Dann bedeckt man die Schale mit einem in der Mitte durchbohrten Platinblech und leitet durch diese Öffnung nach Krüss[1]), von Friedheim[2]) sehr empfohlenen Vorschlage, einen mit Ammoniakgas beladenen Luftstrom ein. Man erhält letzteren sehr bequem, indem man Luft mittelst eines Druckapparates durch ein Gefäss mit concentrierter Ammoniakflüssigkeit und dann durch ein mit Ätzkalkstückchen und Watte gefülltes Rohr leitet. Nach 7—10 Minuten langem Erwärmen waren die Sulfate stets in die normalen überführt: Das Gewicht blieb bei nochmaligem Erwärmen etc. stets constant. Die Alkalien sind immer von beigemengter Vanadinsäure etwas gelb gefärbt, enthalten auch Spuren von Phosphorsäure, doch nur in so minimalen Mengen, wenn die angegebenen Vorsichtsmassregeln genau eingehalten werden, dass ein Einfluss auf die Resultate nicht stattfindet. Das Quecksilbersulfid hinterlässt beim Glühen niemals Vanadinsäure.

Ist die zu analysierende Verbindung nicht in Wasser löslich, was bei der vorliegenden Untersuchung häufig vorkam, so muss dieselbe vor der Fällung natürlich in neutrale Lösung überführt werden. Es wurde zuerst versucht, die Substanz unter Zusatz von etwas Salpetersäure zu lösen, diese vorsichtig mit Ammoniak zu neutralisieren und dann zu fällen. Es zeigte sich aber bald, dass dann beim Alkali beträchtliche Mengen von Phosphor- bez. Vanadinsäure (2—3 %) gefunden werden. Dieser Übelstand lässt sich aber völlig vermeiden, wenn man die Substanz nicht durch Säure, sondern durch Alkali in Lösung bringt. Man übergiesst die in einer Porzellanschale befindliche, feste Verbindung mit einer möglichst geringen Menge concentrierten Ammoniaks und verdampft die beim Erhitzen entstehende Lösung auf dem Wasserbade zur Trockne, erhält also ein Gemisch von neutralem vanadin- bez. phosphorsauren Salz, das man mit Wasser aufnimmt und wie oben angegeben behandelt.

Die Wasserbestimmung wurde stets in Porzellantiegeln vorgenommen, deren Boden mit normalen Natronwolframiat bedeckt war, auf dasselbe kam die Substanz und hierauf nochmals eine Schlicht wolframsaures Natron. Diese von Gibbs[3]) angegebene

[1]) Deutsch. chem. Ges. Ber. 20. 1682.
[2]) Dieselben 23. 357.
[3]) Amer. Chem. Journ. III. 213.

Vorsichtsmassregel wurde stets angewandt, obwohl eine Verflüchtigung von Phosphorsäure beim Glühen verschiedener Verbindungen der Phosphorvanadinsäure für sich im Luftstrom nicht bemerkt werden konnte.

Alle anderen, specielleren analytischen Methoden sind im zweiten Teil bei den einzelnen Verbindungen abgehandelt.

Der Gang der Analyse eines Phosphovanadats stellt sich also nach dem Vorausgegangenen folgendermassen:

In einer Probe wurde durch Glühen der Wassergehalt bestimmt, in einer zweiten die Vanadinsäure mit Permanganat titriert, eine dritte, wenn unlöslich, nach dem Behandeln mit Ammoniak, durch Quecksilberoxydulnitrat und Oxyd gefällt und so die Gesammtmenge der Säuren, sowie im Filtrate das Alkali bestimmt. Eine vierte wurde eventuell zur Phosphorsäurebestimmung nach Holverscheit[1]) benutzt.

[1]) Die sehr bequeme Holverscheit'sche Methode der Destillation mit Bromkalium und Salzsäure konnte, da diese Arbeit schon abgeschlossen war, nicht mehr berücksichtigt werden. (Inaug.-Diss. S. 44ff.)

Darstellung und Beschreibung der Verbindungen der Phosphor- und Vanadinsäure.

Es gibt zwei schon durch ihr Äusseres wesentlich unterschiedene Reihen von Verbindungen der Phosphor- und Vanadinsäure. Die der ersten Reihe angehörigen sind gelb, körnig, undeutlich krystallinisch, die Alkaliverbindungen in Wasser meist wenig löslich.

Die der zweiten, in welcher Verbindungen der Säuren allein nicht bekannt sind, haben eine tief dunkelrote Farbe, krystallisieren schön und bilden in Wasser zum Teil ausserordentlich lösliche Verbindungen. Der Kürze wegen seien die ersteren im Folgenden als Luteo- die anderen als Purpureoverbindungen bezeichnet.

A. Luteoverbindungen.

Luteoverbindungen bilden sich:

1. aus Phosphorsäure und Vanadinsäure,
2. aus Phosphaten und Vanadaten bei Anwesenheit kleiner Mengen von Säure,
3. aus Phosphaten und Vanadinsäure,
4. aus Vanadaten und Phosphorsäure,

wenn zum Sieden erhitzt, bez. die entstandene Lösung auf dem kochenden Wasserbade abgedampft wird.

I. Verbindungen der freien Säuren.

Als Ausgangsmaterial zur Darstellung der freien Phosphorvanadinsäure benutzt man am besten geröstete Vanadinsäure

und Phosphorsäure vom ungefähren specifischem Gewichte 1.2. Letztere war ein sehr reines käufliches Product, das auf Arsen, phosphorige Säure und dgl. in geeigneter Weise geprüft worden war. Geröstete Vanadinsäure erhält man am bequemsten durch Rösten von reinem, vanadinsauren Ammon in einem Muffelofen, dessen Temperatur so reguliert ist, dass ein Schmelzen der Säure nicht stattfindet. Die erhaltene ziegelrote Masse wird fein zerrieben, mit concentrierter Salpetersäure befeuchtet, erhitzt, und dies Verfahren wiederholt, bis alle niederen Oxyde zerstört sind.

Rührt man beide Säuren zu einem steifen Brei an, so erhält man nach zwölfstündigem Stehen oder kurzem Erhitzen einen goldgelben Krystallbrei, der sich weder durch Filtrieren noch Absaugen oder Trocknen auf verglühtem Porzellan von der anhängenden Mutterlauge vollständig befreien lässt und leicht unzersetzte, beim Lösen in Wasser zurückbleibende Vanadinsäure einschliesst. In concentrierter Phosphorsäure ist der Körper auch beim Erwärmen fast völlig unlöslich, dagegen gelingt es durch Zufügen von Wasser denselben in eine gelbe bis gelbgrüne Lösung überzuführen, weil er in sehr verdünnter Phosphorsäure stark löslich ist. Durch Abdampfen, besser durch Verdunsten über Schwefelsäure im Vacuum und darauf folgendes Trocknen auf Porzellan unter Luftabschluss erhält man gelbe, sich eigentümlich fettig anfühlende Kryställchen, die aber durch Staub und andere organische Materie äusserst leicht reduciert werden und dann eine grüne Farbe annehmen.

Die Analysen ergaben folgende Resultate:

0.6986 g. verloren beim Glühen mit Natronwolframiat:
0.2662 g. = 38.10%.
0.4002 g. verloren beim Glühen mit Natronwolframiat:
0.1517 g. = 37.90%.

Es verbrauchten:

0.9989 g. 71.85 ccm. einer $KMnO_4$ Lösung, von der 1 ccm. 0.00485 V_2O_5 entsprach,
1.0042 g. 71.9 ccm. einer solchen,

was im ersteren Falle: 34.88% V_2O_5, im letzteren 34.72% entspricht.

Es ergaben:

0.7842 g. 0.4847 g. $P_5O_5 + V_2O_5 = 61.58\%$
0.9157 g. 0.5677 g. $P_2O_5 + V_2O_5 = 61.99\%$

Es verhalten sich die Mittelwerte:

P_2O_5	V_2O_5	H_2O
26.97	34.80	38.00
142	18.2.4	18
0.19	0.191	2.111
1 :	1.00 :	11.11

Hieraus ergibt sich die Formel:

$$P_2O_5,\ V_2O_5,\ 11\ H_2O.$$

berechnet:		gefunden:		
P_2O_5 27.18	62.10	26.86	61.58	27.11	61.99
V_2O_5 34.92		34.72		34.48	
H_2O 37.90		38.10		37.90	
100.00		99.68		99.89	

Bei 100° getrocknet erhält die Verbindung noch zwei Moleküle Wasser, von denen das eine bei 200°, das letzte erst gegen 250° entweicht.

Angewandte Substanz: 0.8314 g.

Es entwichen bei 100° : 0.2522 g. = 30.33 %
„ „ bei 200° : 0.2935 g. = 35.30 %
„ „ bei 300° : 0.3145 g. = 37.83 %

Beim Erhitzen färbt sich die Verbindung rot, nimmt aber beim Erkalten die ursprüngliche Farbe wieder an. Eine Verflüchtigung von Phosphorsäure konnte nicht wahrgenommen werden.

Gegen Wasser, Säuren und Alkalien erhält sich diese Verbindung und alle des Weiteren beschriebenen Luteokörper, wie folgt: In wenig Wasser löst sie sich, wenn auch schwer mit gelber Farbe, die bei Zusatz von mehr Wasser, besonders bei schwachem Erwärmen, durch Orange in Dunkelrot, wohl unter Bildung einer Purpureoverbindung übergeht. Durch Säuren und Alkalien im Überschuss wird eine vollständige Zersetzung herbeigeführt: Es werden die beiden Säuen abgespalten oder deren Alkalisalze gebildet. Beim Abdampfen einer verdünnten, roten Lösung der Säure beobachtet man die oben beschriebenen Farbenänderungen in umgekehrter Reihenfolge: der ursprünglich vorhandene Körper bildet sich zurück.

Wie in der Einleitung[1]) angegeben, hatte Ditte ausser einer bis auf den Wassergehalt gleichen Verbindung, die in ähnlicher Weise dargestellt wurde, noch eine Säure:

$$2V_2O_5,\ 3P_2O_5,\ 9H_2O$$

und Gibbs[2]) eine solche:

$$6V_2O_5,\ 7P_2O_5,\ 37H_2O$$

beschrieben. Beide letzteren sind mit der vorliegenden Verbindung identisch. Die grüne Farbe der Ditte'schen Verbindung hatte ihre Ursache in dem Oxydgehalt der zur Darstellung benutzten „roten" Vanadinsäure; der zu hohe Phosphorsäuregehalt ist dadurch bedingt, dass Ditte seine Verbindung nicht umkrystallisierte, sondern nur auf Porzellan trocknete, denn man erhält bei Innehaltung der nötigen Vorsichtsmassregeln auch bei genauester Befolgung der von Ditte gegebenen Vorschrift nur eine Säure:

$$P_2O_5,\ V_2O_5,\ 11H_2O.$$[3])

Dasselbe gilt von der von Gibbs beschriebenen Verbindung: der Phosphorsäuregehalt ist in Folge anhaftender Mutterlauge zu hoch gefunden, denn, wenn auch peinlich nach seinen Angaben gearbeitet wurde, stets konnte nur die oben beschriebene Verbindung erhalten werden.

Auch die quantitative Verfolgung des Verlaufs der Einwirkung von Phosphorsäure und Vanadinsäure auf einander lässt die Angaben von Ditte und Gibbs wenig wahrscheinlich erscheinen:

Kocht man stark verdünnte, 3—5procentige Phosphorsäure mit einem Überschusse von Vanadinsäure, filtriert den festen Rückstand ab, bringt das klare Filtrat auf ein abgemessenes Volum und bestimmt den Phosphor- und Vanadinsäuregehalt in aliquoten Teilen durch Titration bez. Fällung mit Molybdänlösung nach Holverscheit, so findet man, dass nur eine minimale Menge der letzteren Säure (etwa 0.1 g. auf 100 ccm. Phosphorsäure) in Löung gegangen ist, stark verdünnte Phorsphorsäure also fast gar nicht auf Vanadinsäure einwirkt. Reibt man da-

[1]) Seite 6.
[2]) Seite 7.
[3]) Siehe Analyse I. S. 30.

gegen etwa 20procentige Phorphorsäure mit stark überschüssiger Vanadinsäure zu einem Brei an, erwärmt, verdünnt und behandelt die filtrierte Lösung wie vorher, so findet man in derselben das Verhältnis von Phosphorsäure zu Vanadinsäure wie 1 : 1.

10 ccm. Phosphorsäure vom specischen Gewicht 1.17 wurden mit 6 g. V_2O_5 zusammengerieben, die nach dem Erwärmen und Verdünnen entstandene Lösung auf 1 l. verdünnt und je 25 ccm. zur Analyse benutzt:

In 25 ccm. : 0.05658 g. V_2O_5
„ „ „ : 0.04363 g. P_2O_5, daher

P_2O_5	:	V_2O_5
0.04363		0.05658
142		182.4
307		310
1	:	1

Phosphorsäure verbindet sich also mit Vanadinsäure, auch bei Gegenwart eines Überschusses der letzteren, nur im Verhältniss 1 : 1.

Dieselbe Säure entsteht ferner, wenn man vanadin- und phosphorsaures Ammon mit Königswasser kocht, also den Weg befolgt, den Debray und Pufahl[1]) zur Darstellung der Arsenmolybdänsäure eingeschlagen haben.

II. Ammonverbindungen.

a. P_2O_5, V_2O_5, $(NH_4)_2O$, 3aq.

Versetzt man eine concentrierte Lösung von Ammonvanadat mit einer ebensolchen von phosphorsaurem Ammon, die etwa das fünf- bis sechsfache der aus obiger Formel sich berechnenden Menge Phosphorsäure enthält, fügt vorsichtig einige Tropfen Salpetersäure hinzu und verdampft, so entsteht in grosser Menge ein gelber, körniger Körper, der nach dem Auswaschen mit möglichst wenig Wasser wegen seiner leichten Reducierbarkeit am besten unter Luftabschluss auf Porzellan getrocknet wird.

Bei der Analyse der Substanz wurde zur Bestimmung der Säure nach dem Lösen in Wasser, wie angegeben verfahren,

[1]) Pufahl, Inaug.-Diss. S. 9 (1888).

der Ammoniakgehalt wurde durch Destillation mit reinem Natronhydrat, Auffangen des Ammoniaks in Salzsäure, Fällen mit Platinchlorid und Wägen des geglühten Platins bestimmt:

Es verloren beim Glühen mit Natronwolframiat:

0.9328 g. . . . . 0.2306 g. = 24.72 %
0.8476 g. . . . . 0.2089 g. = 24.65 %

Es ergaben:

1.1140 g. . . . . 0.8398 g. $P_2O_5 + V_2O_5 = 75.39\,\%$
0.9250 g. . . . . 0.6957 g. $P_2O_5 + V_2O_5 = 75.21\,\%$
0.8065 g. . . . . 0.3593 g. Pt. = 11.88 % $(NH_4)_2O$
1.1151 g. . . . . 0.4984 g. Pt. = 11.91 % $(NH_4)_2O$
0.3343 g. . . . . 0.1710 g. $Mgn P_2O_7 = 32.72\,\% P_2O_5$
(nach Holverscheit).

Es verbrauchten:

0.3354 g. . . . . 29.35 ccm. $KMnO_4 = 42.44\,\% V_2O_5$
0.2878 g. . . . . 25.25 ccm. $KMnO_4 = 42.55\,\% V_2O_5$

Hieraus berechnet sich als Formel:

P_2O_5	V_2O_5	$(NH_4)_2O$	H_2O
32.81	42.49	11.90	12.79
142	182.4	52	18
0.231	0.233	0.229	0.711
1 :	1 :	1 :	3.10

$P_2O_5, V_2O_5, (NH_4)_2O + 3H_2O$

berechnet:				gefunden:			
P_2O_5 32.99	75.37	32.95	75.39	32.66	75.21	32.72	
V_2O_5 42.38		42.44		42.55		—	
$(NH_4)_2O$ 12.09		11.88	24.65	11.91	24.72	—	
H_2O 12.54		12.77		12.81		—	
100.00		100.04		99.93			

Die drei Wassermoleküle haften noch bei 200° sehr fest. Über diese Temperatur hinaus konnte die Verbindung nicht erhitzt werden, da dann auch Ammoniak weggeht:

Angewandte Substanz = 1.4153 g.
verlor bei 200° : 0.0156 g. = 1.10 %

In Wasser ist der Körper löslich. Die Lösung ist gelb bis rötlich gefärbt und reagiert schwach sauer. Bei Zusatz von mehr Wasser wird sie dunkel gefärbt und zeigt stark sauere

Reaction: Es entsteht freie Phosphorsäure. Auch die feste Verbindung färbt sich bei längerem Auswaschen rötlich gelb, jedenfalls bildet sich hierbei eine Purpureoverbindung. Ein Umkrystallisieren des Körpers ist also nicht möglich.

Man erhält beim Fällen der Lösung der Verbindung mit Barium-, Blei-, Silber- oder Quecksilbersalzen meist schmutzig zimtfarbene Niederschläge, die keine einheitlichen Verbindungen, sondern Gemenge von Vanadaten, Phosphaten und Verbindungen beider sind. Wurde nämlich ein derartiger Niederschlag in Wasser aufgerührt, von dem kurz darauf zu Boden gesunkenen abgegossen und letzterer Teil analysiert, so wichen die Resultate stets wesentlich von der ursprünglichen Zusammensetzung ab.

Säuren auch Phosphorsäure scheiden, wie bei allen Luteoverbindungen, die freie Phosphorvanadinsäure ab. Alkalien zerlegen besonders im Überschuss und beim Erwärmen, die Verbindung in ihre Componenten.

Gibbs[1]) erhielt auf ganz ähnliche Weise die Verbindung mit ein Molekül Wasser, hat also vielleicht bei höherer Temperatur verdampft.

b. $P_2O_5, 2V_2O_5, (NH_4)_2O + 7aq.$

Eine Lösung von Ammonvanadat mit verdünnter Phosphorsäure versetzt, färbt sich orange und gibt beim Verdampfen auf dem Wasserbade eine grosse Menge eines gelben bis gelbroten Körpers in aus winzigen Krystallen bestehenden Körnern. Diese Verbindung wird aber noch leichter als die vorher beschriebene durch Wasser zersetzt und kann daher kaum völlig rein erhalten werden. Dementsprechend stimmen die Analysen nicht so befriedigend mit den berechneten Werten — bei Gibbs ist dies der Fall, — lassen aber immerhin sicher erkennen, dass man es mit dem Körper:

$$P_2O_5, 2V_2O_5, (NH_4)_2, 7H_2O$$

zu thun hat.

Es verloren beim Glühen mit Natronwoframiat:

0.6778 g. . . . . 0.1873 g. = 27.64%
0.5709 g. . . . . 0.1560 g. = 27.33%

[1]) Siehe Seite 8.

Es verbrauchten von einer $KMnO_4$ Lösung, von der 1 ccm.: 0.004668 g. V_2O_5 entsprach:

0.2806 g. . . . . 32.85 ccm. = 54.65%
0.3572 g. . . . . 41.7 ccm. = 54.49%

Es gaben:

0.4613 g. . . . . 0.1318 g. Pt. = 7.62% $(NH_4)_2O$
0.6399 g. . . . . 0.1730 g. Pt. = 7.21% $(NH_4)_2O$
0.8309 g. . . . . 0.6065 g. $P_2O_5 + V_2O_5 = 72.99\%$
0.7593 g. . . . . 0.5510 g. $P_2O_5 + V_2O_5 = 72.57\%$
0.3727 g. . . . . 0.1080 g. $Mg_2P_2O_7 = 18.53\%$ P_2O_5
(nach Holverscheit).

P_2O_5	V_2O_5	$(NH_4)_2O$	H_2O
18.21	54.57	7.82	20.07
142	182.4	52	17
0.128	0.299	0.151	1.115
1 :	2.34 :	1.18 :	8.71

berechnet:			gefunden:			
P_2O_5	20.74	74.02	18.08	72.57	18.34	72.99	18.53
V_2O_5	53.28		54.49		54.65		—
$(NH_4)_2O$	7.59		7.62	27.64	7.21	27.32	—
H_2O	18.39		20.02		20.12		—
	100.00		100.21		100.32		

Die Verbindung ist wie die vorige in Wasser unter Zersetzung ziemlich löslich, wird durch Säuren und Alkalien in derselben Weise wie jene zerlegt und gibt mit den meisten Metallsalzen Gemenge darstellende Niederschläge von gelber bis zimtroter Farbe.

III. Kaliumverbindungen.

a. P_2O_5, V_2O_5, K_2O + 3 aq.

Die Darstellung dieser Verbindung gelang trotz verschiedener, dahin zielender Versuche nicht. Versuchte man die freie Säure durch Zufügung der berechneten Menge Kalilösung in das gesuchte Salz überzuführen, so fand in der Kälte kaum eine Einwirkung statt, in der Wärme aber entstand die weiter unten beschriebene Verbindung.

Beim Zusammenbringen von Kaliumphosphat, Kaliumvanadat und etwas Salpetersäure resultierte eine wechselnde Mengen von K_2O (2—7%) enthaltende Verbindung, die also als durch Kaliverbindungen verunreinigte Phosphorvanadinsäure anzusprechen ist.

In concentrierten, kalten Lösungen von Kaliumvanadat entsteht zwar durch Phosphorsäure eine gelbe Fällung, die in der überstehenden Flüssigkeit ausserordentlich leicht löslich und daher schwer in der zur Analyse nötigen Menge zu erhalten ist, doch ist dieselbe ebenfalls nichts anderes als durch etwas Kali verunreinigte Phosphorvanadinsäure, wie dies schon Gibbs bei der entsprechenden Behandlung von Natriumvanadaten erkannt hat.

Durch Umsetzen der entsprechenden Ammonverbindungen mit Chlorkalium entstehen nur Gemische von Purpureo- und Luteoverbindungen. Führt man die Umsetzung unter Zusatz von Phosphorsäure aus, um die Bildung der ersteren zu vermeiden, so entsteht Phosphorvanadinsäure oder Gemische derselben mit der im Folgenden beschriebenen Kaliverbindung.

b. P_2O_5, $2V_2O_5$, K_2O, $7H_2O$.

Versetzt man eine Lösung von Kaliumvanadat tropfenweise mit Phosphorsäure, so entsteht eine blättrige Fällung von Phosphorvanadinsäure, die sich aber beim Umrühren, weiterem Zufügen von Phosphorsäure und Erwärmen leicht auflöst. Die so entstandene, orangefarbene Lösung setzt beim Erhitzen auf dem Wasserbade grosse Mengen einer gelben, körnigen Verbindung ab. Auch die Mutterlaugen geben beim Abdampfen noch reiche Ausbeute.

Die Analysen der mit wenig kaltem Wasser ausgewaschenen und auf Porzellan getrockneten Substanz ergaben:

Es verloren beim Glühen mit Natronwolframiat:

0.7128 g. . . . . 0.1226 g. = 17.20%
0.3986 g. . . . . 0.0684 g. = 17.19%.

Es verbrauchten:

0.5310 g. . . . . 54.8 ccm. $KMnO_4$ = 50.05% V_2O_5
0.7815 g. . . . . 80.75 ccm. $KMnO_4$ = 51.11% V_2O_5.

Es gaben:

0.7777 g. . . . 0.5449 g. $P_2O_5 + V_2O_5 = 70.06\%$
0.8114 g. . . . 0.5671 g. $P_2O_5 + V_2O_5 = 69.89\%$
0.7777 g. . . . 0.1878 g. $K_2SO_4 = 13.04\% K_2O$
0.8114 g. . . . 0.1908 g. $K_2SO_4 = 12.70\% K_2O$
0.3656 g. . . . 0.1132 g. $Mg_2P_2O_7 = 19.80\% P_2O_5$

(nach Holverscheit).

P_2O_5	V_2O_5	K_2O	H_2O
19.89	50.08	12.87	17.19
142	182.4	94	18
0.133	0.274	0.137	0.955
1 :	2.06 :	1 :	7.18

Die Formel der Verbindung ist demnach:

$$P_2O_5,\ 2V_2O_5,\ K_2O,\ 7H_2O,$$

	berechnet:		gefunden:		
P_2O_5	19.54	69.73	19.84	69.89	19.95	70.06	19.80
V_2O_5	50.19		50.05		50.11		—
K_2O	12.93		12.70		13.04		—
H_2O	17.34		17.20		17.19		—
	100.00		99.79		100.29		

Bei 130° ist bis auf geringe Reste (ca. 1%) sämtliches Wasser entwichen.

Die specifisch sehr leichte Verbindung ist von rein gelber Farbe und löst sich in Wasser nur wenig und unter Zersetzung auf. Mit den Erdalkali- und Metallsalzen gibt diese Lösung missfarbige gelbe bis bräunliche Niederschläge, die wie bei den bisher beschriebenen Verbindungen Gemenge sind: Sehr deutlich ist dies z. B. aus der Färbung der Quecksilberfällungen ersichtlich.

Eine Verbindung von ganz gleichen Eigenschaften, aber der Zusammensetzung:

$$4P_2O_5,\ 6V_2O_5,\ 3K_2O + 21\ aq.$$

stellte Gibbs[1]) durch Digerieren von phosphorsaurer Ammoniakmagnesia mit Kaliumdivanadat dar. Eine Wiederholung seines

[1]) Siehe Seite 8.

Versuches ergab aber, dass im Gegensatz zu seinen Angaben Ammoniak und Magnesia in dem Körper enthalten sind. Doch ist wohl weniger diese Verunreigung als die eigentümliche von ihm befolgte analytische Methode die Ursache der angegebenen anderen Formel. Er bestimmte nämlich nicht nur die Phosphorsäure, sondern auch das Kali aus der Differenz und titrierte noch dazu die Vanadinsäure in dem bei der Wasserbestimmung erhaltenen Glührückstand: also mussten sich die bei einer Bestimmung gemachten Fehler auf alle anderen Werte übertragen; jedenfalls hat auch er nur die Verbindung:

$$P_2O_5,\ 2V_2O_5,\ K_2O,\ 7H_2O$$

unter den Händen gehabt.

IV. Natriumverbindungen.

Natronverbindungen dieser Reihe nach den bei den Ammon- bez. Kaliverbindungen angewandten Methoden darzustellen, gelang nicht. Beim Zusatz von Phosphorsäure oder von phosphorsaurem Natron zu Natriumvanadat entstand nur eine Fällung von freier Phosphorvanadinsäure, beim Auflösen der letzteren in der berechneten Menge Natronlage resultierte eine tiefrote Lösung, die zu einer glasartigen Masse eintrocknete.

V. Silberverbindungen.

Auch die Herstellung einer Silberverbindung nach den von Gibbs[1]) mitgeteilten Angaben misslang. Der allerdings entstehende gelbe Niederschlag wird schon durch eine äusserst geringe Menge von Salpetersäure vollständig in Lösung gebracht. Eine reine Verbindung lässt sich auf diesem Wege wohl überhaupt kaum darstellen. Versuche, das Ausfallen des phorphorsauren Silbers durch vorherigen Zusatz einer schwachen Säure von vorne herein zu verhindern, führten ebenfalls nicht zum Ziele: es entstanden nur saure Silbervanadate.

Durch Wechselzersetzung von Luteovanadaten mit salpetersaurem Silber erhält man, wie schon mehrfach erwähnt, stets Gemenge, nicht aber einheitliche Verbindungen.

---

[1]) Siehe Seite 8.

B. Purpureoverbindungen.

Purpureoverbindungen erhält man, wenn man:

1. Vanadinsäure in phosphorsauren Alkalien löst, oder
2. Vanadate mit wenig Phosphorsäure versetzt

und es vermeidet, die entstehenden Lösungen auf höhere Temperatur zu erhitzen, wobei Zersetzung stattfindet. Da ein Abdampfen also nicht angängig ist, benutzt man vorteilhaft bei der Darstellung von vorne herein ziemlich concentrierte Lösungen.

Unrein, mit Luteoverbindungen gemengt, erhält man die dieser Reihe angehörenden Verbindungen aus den oft erwähnten tiefroten Lösungen, welche bei der Zersetzung von Luteoverbindungen mit viel Wasser entstehen.

Sämtliche dargestellten Purpureoverbindungen haben die allgemeine Formel:

$$12\,V_2O_5,\ P_2O_5;\ 7\,R_2O + 26\ aq.$$

wo R ein einwertiges Metall ist.

a) Freie Säure dieser Reihe.

Die beim Auflösen der oben beschriebenen Luteoverbindung:

$$P_2O_5,\ 2\,V_2O_5,\ (NH_4)_2O + 7\ aq.$$

in viel Wasser entstehende fast schwarze Lösung gibt nach Gibbs granatrote Krystalle einer Säure von der Formel:

$$20\,V_2O_5,\ P_2O_5,\ 6\,H_2O + 53\ aq.$$

die sich nach ihm in Wasser mit roter Farbe löst und mit Thallium- und Silbernitrat zimtartige Niederschläge gibt. Letzterer soll durch Kaliumchlorid in Gegenwart von etwas Salzsäure unter Bildung einer dunkelroten Lösung zersetzt werden, die viereckige, dünne, tafelförmige Krystalle abscheidet. Eine Wiederholung dieses Versuches führte zu ganz abweichenden Ergebnissen: Aus der tiefdunkelen, aus der Ammonverbindung gewonnenen Lösung scheidet sich immer nur der ursprüngliche Körper, etwas verunreinigt mit Purpureoverbindungen wieder ab. Möglicherweise ist Gibbs' Säure identisch mit der sofort zu beschreibenden Ammonverbindung dieser Reihe, und der Ammoniakgehalt nur übersehen worden. Für diese Annahme würde auch die von Gibbs gegebene Beschreibung der Eigen-

schaften der Verbindung sprechen, seine Analysenresultate freilich lassen sich nicht gut mit dieser Vermutung vereinen, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

berechnet:		gefunden:	
für 20 V_2O_5, P_2O_5, 59 aq.		für 12 V_2O_5, P_2O_5, $(7NH_4)_2O$, 26 H_2O	
V_2O_5 . . .	75.24		69.21
P_2O_5 . . .	2.92		4.49
Glühverlust	21.84		26.30

Andere Versuche, die Säure dieser Reihe durch Zusammenbringen der berechneten Menge der Componenten oder Zusammenschmelzen derselben zu erhalten, misslangen sämtlich. Es resultierte im ersteren Falle stets nur die Luteosäure, im letzteren ein gelbgrünes, meist Vanadyl enthaltendes Glas.

b) Ammonverbindung.

Setzt man, wie dies Ditte vorgeschlagen, zu einer ziemlich concentrierten warmen Lösung von phosphorsaurem Ammon geröstete Vanadinsäure, so löst sich eine beträchtliche Menge derselben unter Bildung einer fast schwarzen Flüssigkeit auf, die schon nach kurzer Zeit beim Erkalten oder Verdunsten über Schwefelsäure grosse Mengen eines schön krystalinischen Salzes absetzt. Dieselbe Verbindung, freilich dan nicht ganz frei von Vanadinsäure und Luteoverbindungen erhält man auch, wenn man eine concentrierte Lösung von Ammonphosphat mit einer ebensolchen von Ammonvanadat versetzt und Salpetersäure hinzufügt. Hierbei entsteht ein Niederschlag von Vanadinsäurehydrat, der beim Umrühren in Lösung geht. Man hält mit dem Zusatz von Salpetersäure inne, sobald sich keine Vanadinsäure mehr ausscheidet. Ferner erhält man die Verbindung beim Verdunsten der roten Lösung, die durch Mischen der Phosporsäure mit Ammonvanadat entsteht. Von den Verunreinigungen lässt sich die Verbindung meist leicht durch Umkrystallisieren trennen. Zu diesem Behufe löst man dieselbe in möglichst wenig, 50—60° warmen Wasser, filtriert und lässt erkalten. Aus den Mutterlaugen ist meist nur noch eine Ausbeute zu erzielen, da durch andauerndes Erhitzen (Abdampfen) tief gehende Zersetzungen eintreten, und ein Gemisch von Vanadinsäure, Purpureo-, Luteoverbindungen und deren Componenten erhalten wird.

Die Analysen ergaben folgende Resultate:

Es verloren beim Glühen mit Natronwolframiat:

0.4537 g. . . . . 0.1186 g. = 26.14 %
0.6941 g. . . . . 0.1823 g. = 26.26 %

Es verbrauchten:

0.6482 g. . . . . 92.70 ccm. $KMnO_4$ = 69.36 % V_2O_5
0.8250 g. . . . 118.0 ccm. $KMnO_4$ = 69.37 % V_2O_5

Es gaben:

0.8060 g. . . . 0.5937 g. $P_2O_5 + V_2O_5$ = 73.66 %
0.7487 g. . . . 0.5532 g. $P_2O_2 + V_2O_5$ = 73.89 %
0.5953 g. . . . 0.2613 g. Pt = 11.70 % $(NH_4)_2O$
0.7112 g. . . . 0.3120 g. Pt = 11.69 % $(NH_4)_2O$
0.2516 g. . . . 0.0188 g. $Mg_2P_2O_7$ = 4.77 % P_2O_5

(nach Holverscheit).

Hieraus berechnet sich:

V_2O_5	:	P_2O_5	:	$(NH_4)_2O$	:	H_2O
69.36		4.41		11.70		14.51
182.4		142		52		18
0.38		0.031		0.225		0.806
12.25	:	1	:	7.26	:	26.0

$12V_2O_5, P_2O_5, 7(NH_4)_2O + 26aq.$

V_2O_5	69.21	73.70	69.36	73.66	69.37	73.89	—
P_2O_5	4.49		4.30		4.52		4.77
$(NH_4)_2O$	11.51		11.69	26.14	11.70	26.26	—
H_2O	14.79		14.45		14.57		—
	100.00		99.80		100.16		

Zwei Wassermoleküle haften fester als die übrigen und gehen erst über 200° weg, dann scheint jedoch schon eine Zersetzung des Körpers zu beginnen und Ammoniak wegzugehen:

Angewandte Substanz = 1.4197 g.
verlor bei 200° : 0.1995 g. = 14.05 %

Bei weiterem Erhitzen schmilzt die Verbindung schliesslich zu einem schwarzen Glase zusammen.

Die erhaltenen Krystalle überschreiten niemals die Grösse von einigen Millimetern, erscheinen im auffallenden Lichte vollständig schwarz, im durchscheinenden tief granatrot. Es sind Octaeder, deren Ecken häufig abgestumpft sind, manchmal auch

rhomboedrische Plättchen mit einem Winkel von annähernd 90°. Zerrieben geben die Krystalle ein rotes Pulver, das sich in Wasser ziemlich leicht zu einer dunkelroten Flüssigkeit auflöst. Aus derselben fällen in der Kälte und bei vorsichtigem Zusatz: Ammoniak das Salz selbst als krystallinischen Niederschlag, Kalilauge die entsprechende Kaliverbindung. Ein Ueberschuss von Alkali jedoch und von Säuren oder Erwärmen mit denselben wirkt zersetzend.

Durch salpetersaures Silber und Chlorbarium entstehen nicht einheitliche, rostbraune, sich nur schwer absetzende Niederschläge. Ähnlich verhält sich salpetersaures Quecksilberoxydul. Quecksilberchlorid dagegen fällt verdünnte kalte Lösungen nicht, heisse werden getrübt. Essigsaures Blei bewirkt einen roten Niederschlag, Alkohol eine milchige Trübung.

c) Kaliumverbindung.

Die Kaliumverbindung dieser Reihe erhält man auf ganz analogem Wege wie die Ammonverbindung durch Auflösen von gerösteter Vanadinsäure in warmem, ziemlich concentrierten Kaliumphosphat, oder wenn man die Lösung des normalen vanadinsauren Kaliums mit Phosphorsäure versetzt, so lange noch ein Niederschlag von Phosphorvanadinsäure entsteht, letzteren durch Rühren und vorsichtiges Erwärmen in Lösung bringt und die so erhaltene tief dunkele Flüssigkeit in der Kälte verdunsten lässt. Sehr zweckmässig kann man auch das Salz aus der entsprechenden Ammonverbindung durch Umsetzung ihrer Lösung mit concentriertem Kaliumchlorid erhalten. Schon nach kurzer Zeit erscheinen in all diesen Fällen kleine Kryställchen, die sich aus Wasser unter den bei der Ammonverbindung angegebenen Vorsichtsmassregeln ohne Zersetzung umkrystallisieren lassen.

Die Analysen ergaben folgendes Resultat:

Es verloren beim Glühen mit Natronwolframiat:

0.5229 g. . . . . 0.0717 g. = 13.63 %
0.4774 g. . . . . 0.0654 g. = 13.78 %

Es ergaben:

0.6674 g. . . . 0.4485 g. $V_2O_5 + P_2O_5$ = 67.21 %
0.8579 g. . . . 0.5789 g. $V_2O_5 + P_2O_5$ = 67.48 %
0.6674 g. . . . 0.2327 g. K_2SO_4 = 18.84 % K_2O
0.8579 g. . . . 0.2996 g. K_2SO_4 = 18.87 % K_2O
0.8437 g. . . . 0.0583 g. $Mg_2P_2O_7$ = 4.42 % P_2O_5

(nach Holverscheit).

Es verbrauchten:

0.3914 g. . . . 52.9 ccm. $KMnO_4$ = 63.09 V_2O_5
0.4861 g. . . . 65.75 ccm. $KMnO_4$ = 63.14 V_2O_5

Es verhält sich also:

V_2O_5		P_2O_5		K_2O		H_2O
63.11		4.23		18.85		13.70
182.4		142		94		18
0.346		0.029		0.201		0.761
11.93	:	1	:	6.93	:	26.24

$12\,V_2O_5,\ P_2O_5,\ 7\,K_2O + 26$ aq.

	berechnet:			gefunden:			
V_2O_5	63.32	67.43	63.09	67.21	63.14	67.48	—
P_2O_5	4.11		4.12		4.34		4.42
K_2O	19.03		18.84		18.87		—
H_2O	13.54		13.63		13.78		—
	100.00		99.68		100.13		

Auch hier sind ungefähr zwei Moleküle Wasser fester gebunden als die übrigen:

Angewandte Substanz = 2.0521 g.
verlor bei 200° : 0.2583 g. = 12.59 %

Beim weiteren Erhitzen, sowie beim Lösen, Behandeln mit Säuren, Alkalien oder Salzen verhält sich die Verbindung genau wie die analog zusammengesetzte Ammonverbindung.

d) Natriumverbindung.

Verfährt man zur Darstellung einer analog zusammengesetzten Natrinmverbindung genau wie bei der Darstellung der Ammon- und Kaliverbindung, so erhält man zwar auch stets eine rote Flüssigkeit, die beim Einengen schöne, hellrote, an der Luft verwitternde Krystalle ausgiebt, die aber keine Phosphorsäure enthalten, sondern anderthalbfach vanadinsaures Natron:

$2\,Na_2O,\ 3V_2O_5,\ 10H_2O$

sind.

Es verloren beim Glühen:

0.4890 g. . . . . 0.1023 g. = 20.92 %
0.7245 g. . . . . 0.1523 g. = 21.02 %

Es gaben:

0.5012 g. . . . 0.3224 g. V_2O_5 = 64.33 %
0.5012 g. . . . 0.1669 g. Na_2SO_4 = 14.53 % Na_2O

Es verbrauchten:

0.5012 g. . . . 69.2 ccm. $KMnO_4$ = 64.45 % V_2O_5

Na_2O	V_2O_5	H_2O
14.53	64.39	20.97
62	182.4	18
0.234	0.353	1.165
1 :	1.509 :	4.98

$2\,Na_2O,\ 3\,V_2O_5,\ 10\,H_2O$

	berechnet:	gefunden:	
Na_2O	14.57	14.53	14.53 a. D.
V_2O_5	64.28	64.33	64.45
H_2O	21.15	20.92	21.02
	100.00	99.78	

Die verbleibende Mutterlage trocknete schliesslich zu einer glasartigen Masse ein, die aus Wasser umkrystallisiert wurde und dann ungefähr 15 % Wasser enthielt, während sich für:

$$12\,V_2O_5,\ P_2O_5,\ Na_2O + 26\,aq.$$

etwa 14.5 % berechnen. Da diese glasartige Masse jedoch keine genügende Sicherheit für Reinheit und einheitliche Zusammensetzung bot, wurde sie nicht der Analyse unterworfen, sondern die Lösung derselben mit Chlorammon umgesetzt, wodurch die Verbindung:

$$12\,V_2O_5,\ P_2O_5,\ (NH_4)_2O + 26\,aq.$$

erhalten wurde. In dem beschriebenen Glase liegt also entschieden die entsprechende Natriumverbindung vor. Dieselbe ist in Wasser äusserst löslich, durch Überschichten mit Alkohol scheiden sich allerdings winzige Kryställchen, die jedoch schon beim Versuch des Abtrocknens vollständig zerfliessen, aus. Beim Erhitzen schmilzt die Verbindung leicht zusammen und hält noch bei 200° zwei Wassermoleküle fest, zeigt also auch hierin analoges Verhalten mit den anderen Verbindungen dieser Reihe.

e) Magnesiumverbindungen.

In mancher Hinsicht ähnlich verliefen die Versuche zur Darstellung der entsprechenden Magnesiaverbindung. Als Aus-

gangsmaterial diente neben Phosphorsäure normales vanadinsaures Magnesium. Letzteres erhält man am besten, wenn man in Wasser aufgerührte Magnesia alba mit der berechneten Menge Vanadinsäure[1]) kocht. Aus den Magnesiasalzen resultierte beim Versetzen mit Phosphorsäure stets nur ein Vanadat, oft in sehr schönen, grossen roten Krystallen:

0.9726 g. gaben 0.5584 g. V_2O_5 = 57.41 %
0.9726 g. gaben 0.2472 g. $MgSO_4$ = 8.48 MgO
0.5977 g. verloren beim Glühen 0.2021 g. = 33.81 %

MgO	V_2O_5	H_2O
8.48	57.41	33.81
40	182.4	18
0.212	0.315	1.878
1	1.49	8.86

$2MgO, 3V_2O_5, 18H_2O$

	berechnet:	gefunden:
MgO	8.41	8.48
V_2O_5	57.53	57.41
H_2O	34.06	33.81
	100.00	99.70

Eine Phosphorsäure enthaltende Verbindung konnte dagegen nicht bemerkt werden.

Die Mutterlaugen geben noch weitere Mengen dieses Salzes aus, um dann zu einer unreinen Masse zusammenzutrocknen, aus der sich weitere Salze nicht gewinnen liessen.

---

[1]) Ist ein Ueberschuss von Magnesia vorhanden, so erhält man nach dem Filtrieren eine klare Lösung, die aber beim Concentrieren auf dem Wasserbade sich trübt und einen weissen, sich beim Erkalten wieder auflösenden Niederschlag absetzt. In der Kälte verdunstet, giebt diese Lösung ein weisses Salz, dem die Formel:

$4MgO, 3V_2O_5$

zukommt. Der Wassergehalt konnte aus Mangel an Material nicht bestimmt werden.

	berechnet:	gefunden:
MgO	22.62	22.59
V_2O_5	77.38	77.17
	100.00	99.76

Die sich aus dem Vorstehenden ergebenden Resultate dieser Arbeit sind im Folgenden kurz zusammengefasst:

Es existieren zwei Hauptklassen von Verbindungen der Phosphorsäure und Vanadinsäure:

Purpureo- und Luteoverbindungen. Erstere haben sämtlich die allgemeine Formel:

$$12\,V_2O_5,\ P_2O_5,\ 7\,R_2O + 26\ aq.,$$

die freie Säure der Reihe ist nicht bekannt. Letztere existieren in zwei Reihen von der allgemeinen Formel:

$$P_2O_5,\ 2\,V_2O_5,\ R_2O + 7\ aq.,$$

von der die Ammon- und Kaliumverbindungen gefunden wurden, während von der anderen:

$$P_2O_5,\ V_2O_5,\ R_2O + 3\ aq.$$

nur die Ammonverbindung und die zugehörige freie Säure:

$$P_2O_5,\ V_2O_5,\ 2\ aq. + 9\,H_2O$$

erhältlich war. Natriumverbindungen der Luteoreihe konnten nicht dargestellt werden.

Purpureoverbindungen sind rot, gut krystallisiert, Luteoverbindungen sind gelb, körnig, wenig krystallinisch. Gegen Wasser sind erstere ziemlich beständig und daher aus ihm umkrystallisierbar, letztere lösen sich zwar auch in wenig Wasser anscheinend ohne Zersetzung auf, geben aber mit mehr Wasser und besonders beim Erwärmen eine orange bis tief granatrote Lösung, die stark sauer reagiert und augenscheinlich freie Phosphorsäure und eine Purpureoverbindung enthält. Beim Abdampfen auf dem Wasserbade wird die Lösung allmählich wieder gelb und gibt die ursprüngliche Verbindung, freilich verunreinigt mit Zersetzungsproducten wieder aus.

Sehr verdünnte Säuren wirken in der Kälte weder auf Lösungen von Purpureo- noch von Luteoverbindungen, beim

Erhitzen wird aus letzteren aber die entsprechende Säure frei gemacht, selbst Phosphorsäure wirkt in dieser Weise. Durch Erhitzen mit concentrierteren Säuren entsteht ein Gemenge von verschiedenen Körpern: wahrscheinlich Nitrat der Base, saueres Vanadat und freie Phosphorsäure. Alkalien im Überschuss und in der Wärme bewirken eine farblose Lösung der Alkalisalze. Versetzt man dagegen Purpureoverbindungen in concentrierter Lösung vorsichtig mit Ammoniak bez. Kalilauge, so entsteht in der Kälte ein aus der betreffenden Ammon- bez. Kaliumpurpureoverbindung bestehender Niederschlag, der sich bei weiterem Zusatz des Fällungsmittels unter Entfärbung der Flüssigkeit wieder auflöst. Natron wirkt nicht in gleicher Weise, da seine Purpureoverbindung in Wasser ausserordentlich löslich ist.

Mit den Salzen der Erdalkalien und Metalle geben beide Reihen flockige Niederschläge von gelber bis rostbrauner Farbe, die aber keine einheitlichen Verbindungen, sondern Gemische darstellen, wie ihr Verhalten gegen Wasser es ja vermuten lässt.

Die vorstehende Arbeit wurde im Laboratorium des II. Chemischen Instituts der Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin ausgeführt.

Es sei mir gestattet auch an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Geheimrath Prof Dr. Rammelsberg meinen innigen Dank für den mir jederzeit gewährten Rat und Beistand auszusprechen.

Thesen.

I.

Die Ansicht Baeyers über die Kohlensäureassimilation in Pflanzen ist der Liebig'schen vorzuziehen.

II.

Die Salze der schwefligen Säure haben asymmetrische Constitution.

III.

Die Grotthus'sche Theorie der Electrolyse ist zu verwerfen.

Vita.

Natus sum Martinus Szamatólski Berolinensis die XXVIII mensis Octobris anno MDCCCLXVII patre Sigmundo, matre Maria e gente Jelenkiewicz, quos adhuc vivos natura benigna mihi servavit. Fidei addictus sum judaicae. Disciplina et eruditione Gymnasii Guilelmi Berolinensis per duodecim annos usus hanc scholam maturitatis testimonio praeditus reliqui vere anni LXXXVI. Deinde civibus almae matris Fridericae Guilelmae Berolinensis adscriptus sum. Ibidem per octo semestria cum studiis naturalibus, tum chemicis me dedi. Scholis et exercitationibus interfui virorum illustrissimorum:

Biedermann, Dilthey, Friedheim, Gabriel, Gruner, Hettner, v. Hofmann, Klein, Krabbe; Liebermann, Neesen, Paalzow, Paulsen, Pinner, Rammelsberg, Schwendener, Tiemann, Wichelhaus, Will.

Quibus omnibus praeceptoribus optime de me meritis gratias ago quam maximas, imprimis viro clarissimo Carolo Rammelsberg.